

補助事業番号 2020M-115  
補助事業名 2020年度 ZrSi<sub>2</sub>基合金コーティング材料の開発と添加元素効果の解明補助事業  
補助事業者名 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻 准教授 関戸信彰

## 1 研究の概要

発電システムや航空機ジェットエンジンの効率を向上させ、二酸化炭素削減に貢献するためには、現用のNi基超合金を凌ぐ新たな耐熱材料が必要である。本研究では、軽量で高強度な炭素繊維強化炭素複合材料を基材とし、それが高温で酸化（酸素と反応して素材が減耗・劣化する現象）する現象を抑制するコーティング材料の開発を目指した。ZrとSiが1:2の比で化合したZrSi<sub>2</sub>は、SiCと相平衡する（両者の共存が安定な状態にある）ため、C/SiC/ZrSi<sub>2</sub>多層構造が長期間安定的に維持されると期待されるが、ZrSi<sub>2</sub>単体では耐酸化性が十分でない。そこで本研究では、Mo、Y、Cr、Tiを添加することで耐酸化性の向上を目指した。本研究では、1200°Cまでの大気酸化試験を行い、Moを添加がZrSi<sub>2</sub>の耐酸化性の改善に効果があることを明らかにした。

## 2 研究の目的と背景

地球温暖化は、多量の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）が大気中に排出されることで引き起こされるとされている。日本における分野別のCO<sub>2</sub>排出量は、発電分野が全体の約40%を占めているので、この分野でのCO<sub>2</sub>削減は喫緊の課題である。近年、CO<sub>2</sub>排出の少ない太陽光発電が推進されているが、発電量が天候に左右されるため安定的にエネルギーを供給することができない。水素の活用など新たな試みも始まっているが実用化は遠い。よって現時点においては、石炭や天然ガスをエネルギー源とする従来型の火力発電システムを活用しつつ、それを高効率化するのが現実的な解決策である。

ガスタービン発電の効率は、ガス燃焼温度が高いほど、また動翼が軽いほど向上する。炭素繊維強化炭素複合材料（C/Cコンポジット）は、軽量で、衝撃を受けても壊れにくく、さらに2000°Cといった超高温域まで高い強度が維持される魅力的な素材である。しかし、高温の大気中に晒されると、激しく酸化する（酸素と反応して基材が変質・減耗する）という欠点を有する。もしC/Cコンポジットに適合するコーティング材料（表面を被覆して酸化を防ぐ材料）を開発することができれば、発電効率の飛躍的向上が期待できる。

新規コーティング材料に求められる特性の一つに、炭素（C）との化学的安定性が高いこと、すなわち熱力学的に平衡する（両者の共存が安定な状態にある）ことが挙げられる。SiCはCと熱力学的に平衡し、熱膨張係数も炭素のそれと比較的近いことから、C/Cコンポジットに対するコーティング材料として有望である。しかし、SiC単体では耐酸化性（酸素と反応せずに減耗されない性質）が不十分であることが分かっている。そこで本研究は、C/C基材をSiCで被覆し、さらにその上をZrSi<sub>2</sub>化合物で被覆する、二層構造のコーティングシステム

を検討する。ZrSi<sub>2</sub>は、SiCと相平衡するため、長期間コーティング構造が維持されることが期待できる。しかし、1000°Cを越す温度域での耐酸化性は、実用に必要とされるレベルに達していないため、Mo, Y, Cr, Tiを添加することで耐酸化性の向上を目指した。1200°Cまでの酸化挙動を調査し、酸化のメカニズムと上記添加元素の役割を明確にすることを目的とした。

### 3 研究内容

本研究では、ZrSi<sub>2</sub>に対してMo, Y, Cr, TiをZrサイトに5, 10%添加した合金を作製した。作製した合金の組成を表1に示す。合金は、純金属原料をアーク溶解することで作製した。溶解直後の試料には大量のクラックが生じていたため、合金は一旦粉末にし、放電プラズマ焼結装置により焼結して、クラックが内在していない合金を作製した。焼結した合金は、1200°Cで24時間、真空中で均質化した後、3×3×3 mm<sup>3</sup>の立方体形状の試験片に切断して酸化試験を行った。酸化試験は1000°C, 1200°Cに保持された大気炉で所定の時間酸化させ、その重量変化で評価した。

表1：本研究で調査した合金 (T<sub>M</sub>：添加元素)

合金名	Zr (at. %)	Si (at. %)	T <sub>M</sub> (at. %)
Base	33.3	66.7	0
5Mo材	28.3	66.7	5 (Mo)
10Mo材	23.3	66.7	10 (Mo)
5Y材	28.3	66.7	5 (Y)
10Y材	23.3	66.7	10 (Y)
5Cr材	28.3	66.7	5 (Cr)
10Cr材	23.3	66.7	10 (Cr)
5Ti材	28.3	66.7	5 (Ti)
10Ti材	23.3	66.7	10 (Ti)

1000°Cでの酸化試験の結果、TiとYを添加した合金は、むしろZrSi<sub>2</sub>の基材 (Base)よりも耐酸化性が悪化することが分かった。他方、MoとCrを添加した合金については、耐酸化性の悪化が確認されなかったため、より詳細に酸化挙動を調査した。

Cr添加材, Mo添加材について、1000°Cでの酸化に伴う外観変化を図1に示す。ZrSi<sub>2</sub>二元系合金 (Base材) については、8時間経過後から試料表面に亀裂が発生し始め、酸化の進行とともに試験片が崩壊している。Cr添加材については、酸化にともない全体的に体積が膨れ上

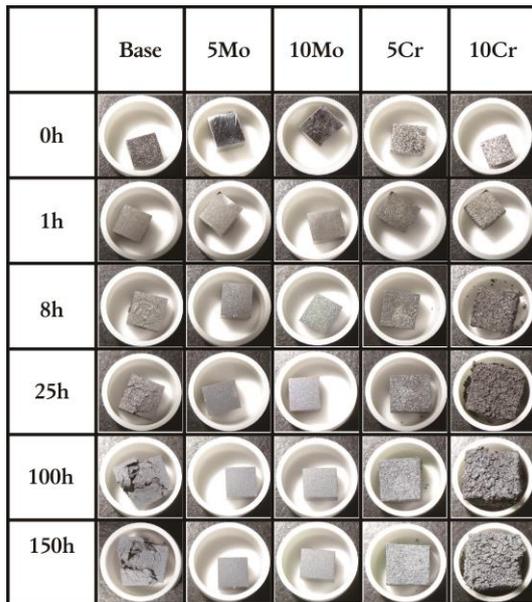


図 1 : Base 合金, Mo 添加合金, Cr 添加合金の 1000°Cでの酸化に伴う試料外観変化.

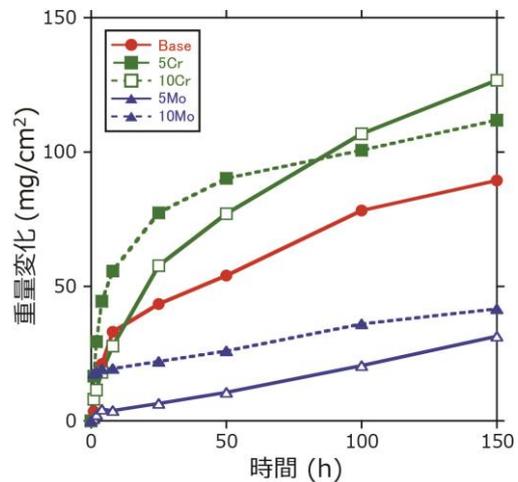


図 2 : Base 合金, Mo 添加合金, Cr 添加合金の 1200°Cでの酸化に伴う重量変化.

がる傾向が見られ、酸化によるダメージを受けていることが示唆される。Mo添加合金については、試料形状に変化は無く、優れた耐酸化性を示すことが示唆される。

1200°Cで酸化試験した際の重量変化を図2に示す。単位面積当たりの重量増の変化が小さいほど酸素と反応していない、すなわち耐酸化性が良い。5Cr材、10Cr材はBase材よりも重量変化が大きいことから、ZrSi<sub>2</sub>の1200°C以上の耐酸化性に対して、Cr添加の効果は小さいことが分かる。一方、Mo添加合金は、Base合金、Cr添加合金に比べて著しく低い重量増加量を示していて、耐酸化性に優れることが示唆される。特に5%Moを添加した合金は、最も重量変化が小さく、最も耐酸化性が良いことが明らかになった。今後、耐酸化性向上の詳細なメカニズムを調査する必要がある。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本事業で開発したコーティング材料がさらに改良されて、炭素材料やSiC材料への適用が可能となれば、航空機用のジェットエンジンやガスタービンなどの効率が飛躍的に向上し、CO<sub>2</sub>排出量削減や化石燃料の消費量低減に大きく貢献できる。また、原子力発電で利用されるZr合金に対するコーティング材料としての応用も可能である。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究では、従来耐酸化性がそれほど良いとは考えられていなかったZrSi<sub>2</sub>合金に最適な第三元素を添加することで、耐酸化性を大幅に改善することができた点が大きな成果である。特に、Ti, Cr, Yといった安定な酸化物を形成する元素では耐酸化性は悪化し、Moの様な安定

度の低い酸化物を形成する元素で耐酸化性が著しく向上するという事実は、今までの合金設計とは異なるあらたな設計指針を与える可能性がある。現在Mo添加による耐酸化性向上のメカニズムを詳細に調査しており、その解明が成されればさらに性能の良い合金が開発される可能性がある。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

なし（投稿論文執筆中）

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻（トウホクダイガク  
ダイガクインコウガクケンキュウカ チノウデバイスザイリョウガクセンコウ）

住 所： 〒980-8579  
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02

担 当 者： 准教授 関戸 信彰（セキド ノブアキ）

E - m a i l : [sekido@material.tohoku.ac.jp](mailto:sekido@material.tohoku.ac.jp)

U R L : <http://www.material.tohoku.ac.jp/~uhtm/sekido/funds.html>